

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011553430

WPI Acc No: 1997-529911/ 199749

XRAM Acc No: C97-168759

XRPX Acc No: N97-441391

**Binuclear metallic complex used in electroluminescent device - exhibiting high fluorescence and electron transporting props.**

Patent Assignee: SONY CORP (SONY )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9227576	A	19970902	JP 9661770	A	19960223	199749 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9661770 A 19960223

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9227576	A		13	C07F-003/02	

Abstract (Basic): JP 9227576 A

A binuclear metallic complex of the formula (I) is claimed:  
 $M_2(L_1-O)m(L_2-O)n(L_3-O)3-m-nX_p$  wherein M stands for a divalent metallic atom; L1, L2 and L3 stand for ligands which are different from one another; X stands for a bulky counter ion such as ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub> or PF<sub>6</sub>; m and n = 0-3; and p = 0-4.

ADVANTAGE - The specific binuclear metallic complex of this invention has a high luminance of various chromaticities, a high fluorescence property and a high electron transportability. Therefore, use of this binuclear metallic complex as an optic, e.g. an organic EL device serves to give a highly luminant illuminant device.

DES I AVAILABLE COPY

BLANK PAGE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227576

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 7 F	3/02		C 0 7 F	3/02	Z
	3/00			3/00	B
					C
	3/06			3/06	
H 0 5 B	33/14		H 0 5 B	33/14	

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-61770

(22) 出願日 平成8年(1996)2月23日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 岸井 典之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

株式会社内

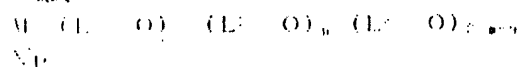
(74) 代理人 弁理士 逢坂 宏

(54) 【発明の名称】 金属複核錯体、その製造方法及び光学的素子

(57) 【要約】

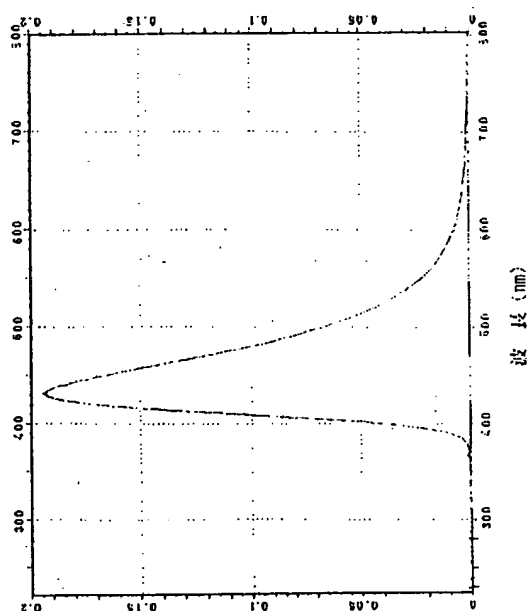
【構成】 下記の一般式(1)で表される金属複核錯体と、アルコールを使用するその製造方法、及びその金属複核錯体を用いた有機EL素子。

一般式(1)：



(但し、この一般式(1)において、Mは2価の金属原子、 $L_1$ 、 $L_2$ 、及び $L_3$ は互いに異なる配位子、Xは $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 等のバルキーな対アニオン、m及びnは0～3の整数、pは0～4の整数である。)

【効果】 種々の色度で高輝度に発光する有機EL素子等の光学的素子を作製するために、種々の色度の高蛍光性、高い電子輸送性を有する新規な材料、及びこの材料を用いた有機EL素子等の光学的素子を提供することができる。

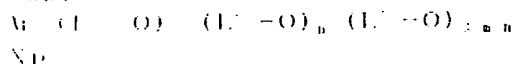


発光強度 (a.u.)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(1)で表される金属複核錯体。

一般式(1)：



(但し、この一般式(1)において、

Mは2価の金属原子、

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は互いに異なる配位子、

XはClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等のバルキーな対アニオン、

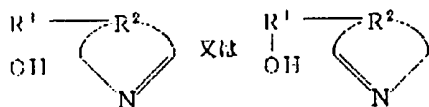
m及びnは0～3の整数、

pは0～4の整数である。)

【請求項2】 Mは、周期表第2A族元素又は第2B族元素であり、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は、同一分子内にヒドロキシル基及び芳香族性の窒素原子(N)を有しかつ下記構造式(A)で表される化合物に由来し、この化合物中のヒドロキシル基の水素原子が抜けて配位する配位子である。請求項1に記載した金属複核錯体。

構造式(A)：

【化1】

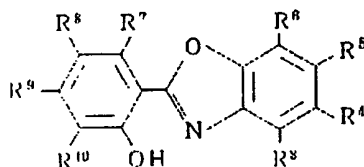


(但し、この構造式(A)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は基又は原子であり、R<sup>1</sup>は芳香族性の窒素原子(N)に隣接する原子及びR<sup>2</sup>はR<sup>1</sup>の一部と共同して環を形成してなす。R<sup>1</sup>は芳香族性の窒素原子(N)及びR<sup>2</sup>はこれに隣接する原子と共同して環を形成している。)

【請求項3】 配位子L<sup>1</sup>が下記構造式(B)で表されるα-ヒドロキシフェニルベンズオキサゾール又はその誘導体であり、配位子L<sup>2</sup>が下記構造式(C)で表される8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体である。請求項2に記載した金属複核錯体。

構造式(B)：

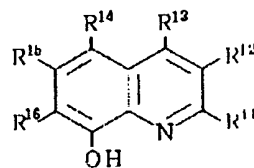
【化2】



(但し、この構造式(B)において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、及びこれらの原子又は基で置換された若しくは非置換のアルキル基、アリール基及び複素芳香族基から選ばれ、互いに同一であるか或いは異なってもよい。)

構造式(C)：

【化3】



(但し、この構造式(C)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、及びこれらの原子又は基で置換された若しくは非置換のアルキル基、アリール基及び複素芳香族基から選ばれ、互いに同一であるか或いは異なってもよい。)

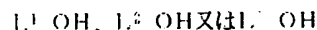
【請求項4】 下記一般式(II)で表される金属錯体と、下記一般式(III)で表される化合物とをアルコール中で反応させることを特徴とする、下記一般式(1)で表される金属複核錯体の製造方法。

一般式(II)：



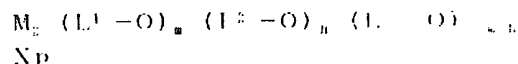
(但し、この一般式(II)において、Mは2価の金属原子、X<sup>-</sup>はClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等のバルキーなアニオンである。)

一般式(III)：



(但し、この一般式(III)において、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は互いに異なり、配位子となる基である。)

一般式(1)：



(但し、この一般式(1)において、

M、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は前記したものと同一、

XはClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等のバルキーな対アニオン、

m及びnは0～3の整数、

pは0～4の整数である。)

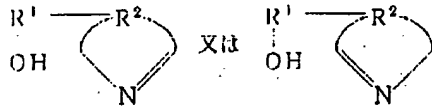
【請求項5】 アルコールとして、炭素数1～12の低級アルコールを使用する、請求項4に記載した製造方法。

【請求項6】 一般式(II)の化合物から水素原子を引き抜くために、アルカリを添加して反応を行う、請求項4に記載した製造方法。

【請求項7】 Mは、周期表第2A族元素又は第2B族元素であり、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は、同一分子内にヒドロキシル基及び芳香族性の窒素原子(N)を有しかつ下記構造式(A)で表される化合物に由来し、この化合物中のヒドロキシル基の水素原子が抜けて配位する配位子である。請求項1に記載した製造方法。

構造式(A)：

【化4】

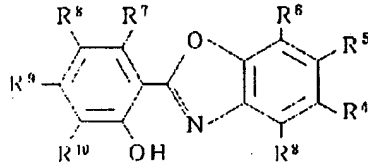


(但し、この構造式(A)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は基又は原子団であり、 $R^1$ は芳香族性の窒素原子(N)に隣接する原子及び又は $R^3$ の一部と共同して環を形成してもよく、 $R^3$ は芳香族性の窒素原子(N)及び又はこれに隣接する原子と共同して環を形成している。)

【請求項8】 配位子 $L^1$ が下記の構造式(B)で表される $\alpha$ -ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール又はその誘導体であり、配位子 $L^2$ が下記の構造式(C)で表される8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体である、請求項7に記載した製造方法。

構造式(B)：

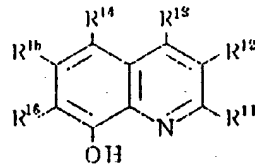
【化5】



(但し、この構造式(B)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、及びこれらの原子又は基で置換された若しくは非置換のアルキル基、アリール基及び複素芳香族基から選ばれ、互いに同一であるか或いは異なってもよい。)

構造式(C)：

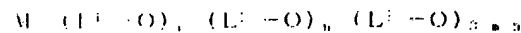
【化6】



(但し、この構造式(C)において、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、及びこれらの原子又は基で置換された若しくは非置換のアルキル基、アリール基及び複素芳香族基から選ばれ、互いに同一であるか或いは異なってもよい。)

【請求項9】 発光層及び又は電子輸送層を有し、これらの発光層及び又は電子輸送層に、下記の一般式(1)で表される金属複核錯体が含有されていることを特徴とする光学素子。

一般式(1)：



Xp

(但し、この一般式(1)において、

Mは2価の金属原子、

$L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は互いに異なる配位子、

Xは $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 等のバルキーな対アニオン、

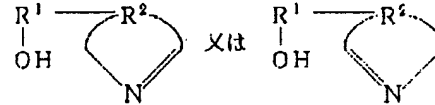
m及びnは0～3の整数、

pは0～4の整数である。)

【請求項10】 Mは、周期表第2A族元素又は第2B族元素であり、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は、同一分子内にヒドロキシル基及び芳香族性の窒素原子(N)を有しかつ下記の構造式(A)で表される化合物に由来し、この化合物中のヒドロキシル基の水素原子が抜けて配位する配位子である、請求項9に記載した光学素子。

構造式(A)：

【化7】

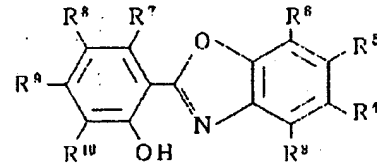


(但し、この構造式(A)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は基又は原子団であり、 $R^1$ は芳香族性の窒素原子(N)に隣接する原子及び又は $R^3$ の一部と共同して環を形成してもよく、 $R^3$ は芳香族性の窒素原子(N)及び又はこれに隣接する原子と共同して環を形成している。)

【請求項11】 配位子 $L^1$ が下記の構造式(B)で表される $\alpha$ -ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール又はその誘導体であり、配位子 $L^2$ が下記の構造式(C)で表される8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体である、請求項10に記載した光学素子。

構造式(B)：

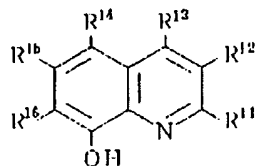
【化8】



(但し、この構造式(B)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、及びこれらの原子又は基で置換された若しくは非置換のアルキル基、アリール基及び複素芳香族基から選ばれ、互いに同一であるか或いは異なってもよい。)

構造式(C)：

【化9】



(但し、この構造式(C)において、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、及びこれらの原子又は基で置換された若しくは非置換のアルキル基、アリール基及び複素芳香族基から選ばれ、互いに同一であるか或いは異なっているよい)

【請求項12】 金属複核錯体が単一種又は複数種含有されている、請求項9に記載した光学的素子。

【請求項13】 金属複核錯体と共に蛍光色素が含有されている、請求項12に記載した光学的素子。

【請求項14】 透明電極と、ホール輸送層と、発光層及び、又は電子輸送層と、陰極とがこの順に、基体上に積層されている、請求項9に記載した光学的素子。

【請求項15】 エレクトロルミネセント素子として構成される、請求項14に記載した光学的素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な金属複核錯体（特に、発光素子等の光学的電子材料に好適な新規な金属錯体）、その製造方法及び光学的素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機発光物質を用いた発光素子として、1987年にコダック社より、オキシニル錯体を用いた例(Appl. Phys. Lett., 51 (12), 21 Sept. 1987)が報告されて以来、ディスプレイ等への応用を目指した基礎研究が盛んに検討されている。そして、高効率で発光を得るための材料として、亜鉛錯体、アルミニウム錯体等の種々の金属錯体が提案されている。

【0003】しかしながら、比較的高い輝度を得られる有機EL(エレクトロルミネセント)素子においても、輝度、色度共に十分なものではなく、更に種々の色を発光させるべく、より多くの種類の有機発光物質の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような従来技術の事情に鑑みてなされたものであって、種々の色度で高輝度に発光する有機EL素子等の光学的素子を作製するために、種々の色度の高蛍光性、高い電子輸送性を有する新規な材料、及びこの材料を用いた有機EL素子などの光学的素子を提供することにある。

【0005】本発明の他の目的は、上記の新規な材料を

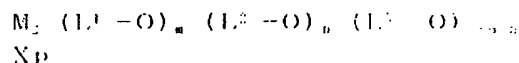
効率良く製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明者は、長期に亘って鋭意検討を重ねた結果、バルキーな対アニオンと所定の配位子を有する特定の金属複核錯体が種々の色度の高輝度、高蛍光性、高い電子輸送性を有するとの知見を得るに至った。

【0007】本発明はかかる知見に基づいて完成されたものであって、その第1の発明は、下記の一般式(1)で表される金属複核錯体に係るものである。

一般式(1)：

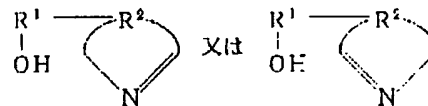


(但し、この一般式(1)において、Mは2価の金属原子、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は互いに異なる配位子、XはCl、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等のバルキーな(即ち、原子団としての径の大きい若しくはかさ高い)以下、同様)対アニオン、m及びnは0～3の整数、pは0～1の整数である。)

【0008】この第1の発明による金属複核錯体において、Mは、周期表第2A族元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra等のアルカリ土類金属)又は第2B族元素(Zn、Cd、Hg)であり、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は、同一分子内にヒドロキシル基及び芳香族性の窒素原子(N)を有しかつ下記の構造式(A)で表される化合物に由来し、この化合物中のヒドロキシル基の水素原子が抜けて配位する配位子であることが望ましい。

構造式(A)：

【化10】



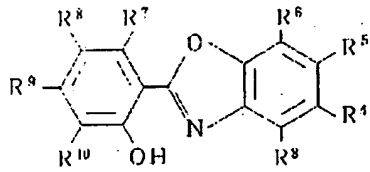
(但し、この構造式(A)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は基又は原子団であり、R<sup>1</sup>は芳香族性の窒素原子(N)に隣接する原子及び、又はR<sup>2</sup>の一部と共同して環を形成してもよく、R<sup>2</sup>は芳香族性の窒素原子(N)及び、又はこれに隣接する原子と共同して環を形成している。)

【0009】この場合、配位子L<sup>1</sup>が下記の構造式

(B)で表されるo-ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール又はその誘導体であり、配位子L<sup>2</sup>が下記の構造式(C)で表される8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体であってよい。

構造式(B)：

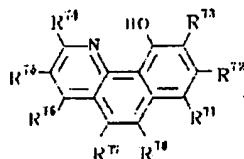
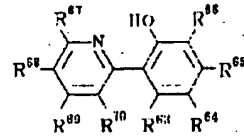
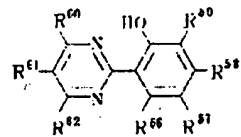
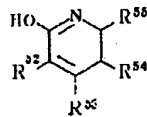
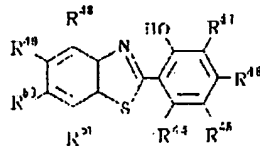
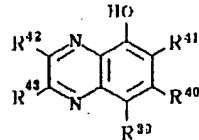
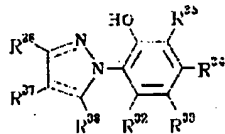
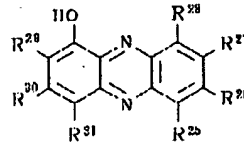
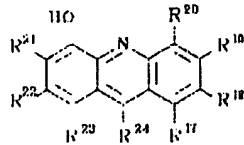
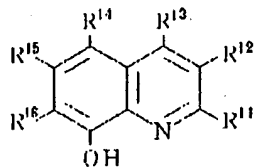
【化11】



(但し、この構造式(B)において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、及びこれらの原子又は基で置換された若しくは非置換のアルキル基、アリール基及び複素芳香族基から選ばれ、互いに同一であるか或いは異なってもよい。)

構造式(C)：

【化12】



【0011】第1の発明(以下の第2、第3の発明においても同様)において、配位子L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>は、同一分子内にヒドロキシル基、芳香族性の窒素原子を有

(但し、この構造式(C)において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルホン酸基、及びこれらの原子又は基で置換された若しくは非置換のアルキル基、アリール基及び複素芳香族基から選ばれ、互いに同一であるか或いは異なってもよい。)

【0010】また、配位子L<sup>1</sup>としては、適宜選択できるが、例えば下記の構造式(D)で表される化合物に由来するものが挙げられる(以下、同様)(但し、R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>は上記のR<sup>3</sup>〜R<sup>10</sup>と同様である。)

構造式(D)：

【化13】

し、亜鉛やアルミニウム(これらは一般に比色分析用に用いられる。)に対して錯体形成能がある化合物から由来するものであれば、いずれの化合物又はその組み合わせ

中であらう。上記の構造式(B)及び又は(C)、例によれば後述する実施例に記載の $\alpha$ -ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール、8-ヒドロキシキノリンに限定されるものではない。また、3種の異なる配位子を混合して合成することもできる。

【0012】第1の発明の金属複核錯体は、本発明の第2の発明によって製造することが望ましい。

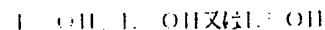
【0013】即ち、第2の発明は、下記の一般式(II)で表される金属塩と、下記の一般式(III)で表される化合物とをアルコール中で反応させることを特徴とする、下記の一般式(I)で表される金属複核錯体の製造方法に係るものである。

一般式(I)：



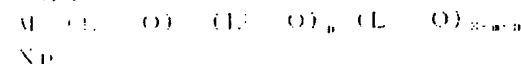
(但し、この一般式(II)において、Mは2価の金属原子、 $N^+$ は $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 等のバルキーなアニオンである。)

一般式(III)：



(但し、この一般式(III)において、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は互いに異なり、配位子となる上述したと同様の基である。)

一般式(I')：



(但し、この一般式(I')において、M、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は前記したものと同じ、 $N^+$ は $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 等のバルキーな対アニオン、m及びnは0～3の整数、pは0～4の整数である。)

【0014】この製造方法においては、アルコール(溶媒)が2価金属の複核錯体を安定化させ、目的物を良好に得ることができる。こうしたアルコールとして炭素数1～10の低級アルコールを使用することができる。この1～10は反応溶媒は、金属塩及び配位子の溶解度を考慮し、副生成物として得られる単核の金属錯体の生成量が最小になるように選ばれるものであって、アルコール類であれば、特にエタノールに限定するものではなく、メタノール、プロパノールといったアルコール類を用いることができる。

【0015】また、このアルコールの使用量は、反応物質に対して重量比で1～1000倍であるのがよい。反応温度はアルコールの沸点程度がよい。

【0016】また、一般式(III)の化合物から水素原子を引き抜いて錯塩化するために、アルカリを一般式(III)の化合物に対して1～100当量以上添加して反応を行うのがよい。配位子から水素引き抜きを行うためにアンモニア水を用いるが、十分に水素の引き抜きが起これば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムといった他のアルカリを用いることもできる。

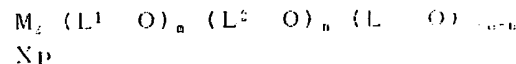
【0017】第2の発明の製造方法においては、上記の

各反応物中のMは、上記した周期表第2A族元素又は第2B族元素であり、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は、同一分子内にヒドロキシル基及び芳香族性の窒素原子(N)を有し、かつ上記の構造式(A)で表される化合物に由来し、この化合物中のヒドロキシル基の水素原子が抜けて配位する配位子であるのがよい。

【0018】また、配位子 $L^1$ が上記の構造式(B)で表される $\alpha$ -ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール又はその誘導体であり、配位子 $L^2$ が上記の構造式(C)で表される8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体であってよい。配位子 $L^3$ は上記の構造式(D)で表されるものであってよい。

【0019】また、本発明は、第3の発明として、発光層及び又は電子輸送層を有し、これらの発光層及び又は電子輸送層に、下記の一般式(I')で表される金属複核錯体が含有されていることを特徴とする光学素子も提供するものである。

一般式(I')：



(但し、この一般式(I')において、Mは2価の金属原子、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は互いに異なる配位子、 $N^+$ は $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 等のバルキーな対アニオン、m及びnは0～3の整数、pは0～4の整数である。)

【0020】この第3の発明の光学素子において、Mは、上記した周期表第2A族元素又は第2B族元素であり、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は、同一分子内にヒドロキシル基及び芳香族性の窒素原子(N)を有し、かつ上記の構造式(A)で表される化合物に由来し、この化合物中のヒドロキシル基の水素原子が抜けて配位する配位子であるのがよい。

【0021】また、配位子 $L^1$ が上記の構造式(B)で表される $\alpha$ -ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール又はその誘導体であり、配位子 $L^2$ が上記の構造式(C)で表される8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体であってよい。配位子 $L^3$ は上記の構造式(D)で表されるものであってよい。

【0022】また、発光層及び又は電子輸送層には、金属複核錯体が単一種又は複数種含有されてよい。この場合、金属複核錯体と共に蛍光色素が含有されてよい。

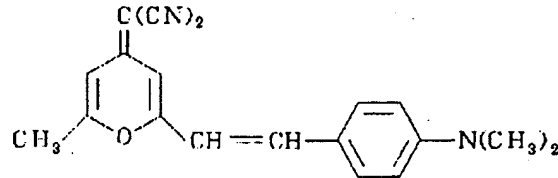
【0023】第3の発明による光学素子は具体的に、透明電極と、ホール輸送層と、発光層及び又は電子輸送層と、陰極とがこの順に基体上に積層され、エレクトロルミネセント素子として構成されるのが好適である。その他、光通信機器、光起電装置(バッテリー用)、感光体、撮像装置等としての応用も考えられる。

【0024】また、素子の安定性を高めるために、素子の一部又は全体を保護層で被覆してもよい。また、色度を調整するために、カラーフィルタを組み込んでもよい。



い

【0025】第3の発明では、第1の発明による複核錯体を発光層又は電子輸送層、或いはその両方に含有させるのがよく、複核錯体単独、複数の種類の複核錯体の混合、或いは下記の構造式(E)のDCM(4-ジシアノ



【0027】また、電極、ホール輸送層、発光層、電子輸送層のそれぞれの厚さは、素子の動作電圧等を考慮して決められるものであり、後述の実施例に限定されるものではない。また、素子の各層の作製法も通常の真空蒸着法、ラジエーション照射法(EB)、蒸着法をはじめ、ディップコーティング法、ポリマースピニング法、真空気体蒸着法、有機分子線エビタキシ法(OMBE)が採用可能である。

【0028】なお、ホール輸送層又は電子輸送層には蛍光物質を含有させておいてもよい。

【0029】図10には、本発明に基づく有機発光素子としての有機EL素子10の一例を示す。このEL素子10は、透明基板(例えばガラス基板)6上に、ITO(Indium Tin oxide)透明電極5、ホール輸送層4、発光層3、電子輸送層2、陰極(例えばアルミニウム電極)1を例えば真空蒸着法で順次製膜したものである。

【0030】そして、陽極である透明電極5と陰極1との間に直流電圧7を選択的に印加することによって、透明電極5から注入されたホールがホール輸送層4を経て、また陰極1から注入された電子が電子輸送層2を経て、それぞれ発光層3に到達して電子-ホールの再結合が生じ、ここから所定波長の発光8が生じ、透明基板6の側から観察できる。

【0031】そして、発光層3に本発明に基づく金属複核錯体を含有させるが、これは実際には、実質的に金属複核錯体のみからなる層(但し、複数種の金属複核錯体の併用が可能)であってよいし、或いは金属複核錯体に蛍光物質を添加した層であってもよい。また、金属複核錯体と他の蛍光物質であるアントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリゼン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン等を併用してよい。こうした金属複核錯体又は蛍光物質等との混合物は、電子輸送層2に含有させることができる。

【0032】図11は、図1の例において発光層3を省略し、電子輸送層2に上記の金属複核錯体又は蛍光物質との混合物を含有させ、電子輸送層2とホール輸送層4との界面から所定波長の発光8が生じるように構成した有機EL素子20を示す。

【0033】なお、上記において、ホール輸送層4に

メチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン)、キナクリドン等の蛍光色素と混合して用いてもよい。

【0026】構造式(E)：

【化14】

は、例えば、ポルフィリン系化合物、アミン系芳香族化合物が使用可能である。陰極1としては、低仕事関数の金属又は合金であるAl、Mg、Mg-Al合金、Mg-Ag合金、Al-Li合金、Caが使用可能である。

【0034】図12には、本発明に基づく有機EL素子の具体例を示す。即ち、各有機層(ホール輸送層4、発光層3又は電子輸送層2)の積層体を陰極1と陽極5との間に配するが、これらの電極をマトリクス状に交差させてストライプ状に設け、シフトレジスタ内蔵の制御回路30、31によって時系列に信号電圧を印加し、交差位置にて発光させるように構成している。従って、このような構成により、ディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用可能となる。なお、上記のストライプパターンを赤(R)、緑(G)、青(B)の各色画に配し、フルカラー又はマルチカラー用として構成することができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例について更に詳細に説明する。

#### 【0036】実施例1

過塩素酸マグネシウム6水和物 6.62gと、2-(6-ヒドロキシフェニル)-ベンズオキサゾール(これをB-OHと表す) 6.48g(3.2倍モル)とを100mlのエタノール中で加熱溶解し、10分間還流した。これにアンモニア水5mlを滴下し、滴下終了後、更に30分還流を続けた。

【0037】反応終了後、放冷し、濾別により固体を収集した。この固体を水、エタノールで順次洗浄し、8.9gの白色固体を得た。この固体を真空昇華によって精製することによって、過塩素酸を対アニオンとして有するマグネシウム複核錯体を得た。

【0038】図1には、TOFマッサスペクトル(Finnigan Mat社製のVision2000で測定)の分子量0~2000の領域での測定結果を示し、また図2には、M<sup>+</sup>(親ピーク)の拡大図を示した。

【0039】図1から、親ピークとして分子量は678(Mg<sub>2</sub>(B-O)<sub>2</sub>)であることが分かる。また、対アニオンとして過塩素酸、アルコール(エタノール)が検出された。

【0040】図2の親ピークの拡大図では、分子内にマグネシウムが2個存在する時の、マグネシウムの原子量24、25、26の存在比に対応した質量パターン(678、679、680、681)が得られ、マグネシウム複核錯体であることを示している。

#### 【0041】比較例1

実施例1において、反応溶媒を水に変更した以外は同様に反応を行った。

【0042】この結果、 $Mg_2(B-O)_2$ のマグネシウム単核錯体は得られたのみで、複核錯体は得られなかった。

#### 【0043】実施例2

四フッ化ホウ素亜鉛 4.78gと、8-キノリノール(これをQ-OHと表す) 4.35gとを50mlのエタノール中で加熱溶解し、10分間還流した。これにアンモニア水10mlを滴下し、滴下終了後、更に30分還流を続けた。

【0044】反応終了後、放冷し、濾別により固体を収めた。この固体を水、エタノールで順次洗浄し、黄色固体を得た。この固体を真空昇華によって精製することによって、四フッ化ホウ素を対アニオンとして有する8-キノリノール亜鉛複核錯体を2.0g得た。

【0045】図3には、TOF-マッススペクトルの分子量0~2000の領域での測定結果を示し、また図4には、 $M^+$ (親ピーク)の拡大図を示した。

【0046】図3から、分子量は560( $Zn_2(Q-O)_2$ )であることが分かる。また、対アニオンとして四フッ化ホウ素、アルコール(エタノール)が検出された。

【0047】図4の親ピークの拡大図では、分子内に亜鉛が2個存在する時の、亜鉛の原子量64、66、68、70の存在比に対応した質量パターン(560、562、564)が得られ、亜鉛複核錯体であることを示している。

#### 【0048】実施例3

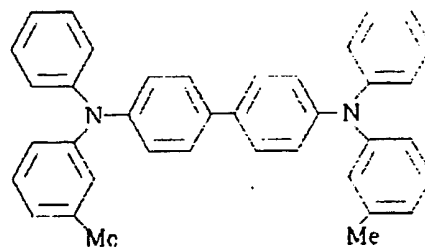
実施例1で得られた、過塩素酸を対アニオンとして有するマグネシウム複核錯体( $Mg_2(B-O)_2ClO_4$ )を図11に示した有機EL素子に適用した例を以下に述べる。

【0049】ガラスITO基板上に真空蒸着法により、ホールの荷送剤TPD(N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン)の蒸着構造式(F)、次いで上記マグネシウム複核錯体をそれぞれ厚み500Åに製膜し、ホール輸送層及び発光層(電子輸送層を兼ねる)を順次形成した。

【0050】更に、金属電極(陰極)として、アルミニウムを500Åの厚みに積層し、有機EL素子を得た。

#### 【0051】構造式(F)：

【化15】



【0052】上記の真空蒸着の条件は次の通りである。

蒸着速度：TPD	2~4 Å/sec
マグネシウム錯体	2~4 Å/sec
陰極	11~13 Å/sec
真空度：2×10 <sup>-6</sup> Torr以下	

【0053】図5には、本実施例で作製した有機EL素子の電流-電圧特性を示した。電流は印加電圧12Vから立ち上がり、青色の発光が見られた。図6には、このEL素子からの発光スペクトル(印加電圧は18V)をフォトマル(光電子増倍管)の出力比(以下、同様)で示した。発光のピークは430nmにあり、シャープな青色の発光が得られた。

#### 【0054】比較例2

実施例1において、対アニオンが塩素であるマグネシウム2-(o-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾール複核錯体( $Mg_2(B-O)_2Cl$ )を用い、実施例3と同様の作製法により、有機EL素子を作製した。

【0055】図7に、この有機EL素子の発光スペクトルを示したが、450nmに発光ピークがあり、ブロードな発光であった。

#### 【0056】実施例4

過塩素酸マグネシウム6水和物 6.62gと、2-(o-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾール( $B-OH$ ) 6.48g(3・2倍モル)と、8-キノリノール4(Q-OH) 4.35g(3・2倍モル)とを100mlのエタノール中で加熱溶解し、10分間還流した。これにアンモニア水10mlを滴下し、滴下終了後、更に30分還流を続けた。

【0057】反応終了後、熱アルコールにより、可溶分を抽出し、水を加え、再沈させ、濾別により固体を収集した。この固体を水、エタノールで順次洗浄し、白色固体を得た。この固体を真空昇華によって精製することにより、混合配位子を有するマグネシウム複核錯体を得た。

【0058】反応生成物のTOF-マッススペクトルの分子量0~2000の領域での測定によれば、親ピークとして、678( $Mg_2(B-O)_2$ )、612( $Mg_2(B-O)_2(Q-O)$ )、546( $Mg_2(B-O)_2(Q-O)_2$ )、480( $Mg_2(Q-O)_2$ )の生成が認められた。

【0059】図8には、単離した $Mg_2(B-O)_2(Q-O)ClO_4$ のマッススペクトルを示し、また図

りには、 $Mg_2(B-O)(O-O)_2ClO_4$  のマ  
ススペクトルを示した。

【0060】図8では、マグネシウムの原子量24、25、  
26の存在比に対応した質量パターン(612、613、614)  
が得られ、また、図9でも、マグネシウムの原子量に対  
応した質量パターン(546、547、548)が得られ、いづ  
れも混合配位子のマグネシウム複核錯体であることを示  
している。

#### 【0061】実施例5

実施例4において使用した原料に加え、1-ヒドロキシ  
フェニル 5.88g (3.2倍モル) を添加し、同様にて、  
8種の混合配位子を有するマグネシウム複核錯体  
(黄色固体)を得た。

#### 【0062】

【発明の作用効果】本発明による  $M_2(L^1-O)$

$(L^1-O)_2$ 、 $(L^1-O)_3$ 、 $Np$ は、バルキー  
な対アニオンと所定の配位子を有する特定の金属複核錯  
体であるため、種々の色度の高輝度、高蛍光性、高い電  
子伝送性を有するものである。従って、この金属複核錯  
体を光学的素子、例えば有機EL素子に用いた場合、高  
輝度の発光素子が得られる。

【0063】また、この金属複核錯体を作製する方法と  
して、アルコール中で反応を行っているため、このアル  
コールが2価金属の複核錯体を安定化する作用があり、  
これによって種々の蛍光性複核錯体得られる。こうし  
て得られた複核錯体は、電子輸送能、蛍光性に優れたも  
のである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で得られたマグネシウム複核錯  
体のマスペクトル図である。

【図2】同マグネシウム複核錯体のマスペクトルでの

分子量ピークの拡大図である。

【図3】本発明の他の実施例で得られる亜鉛複核錯体の  
マスペクトル図である。

【図4】同亜鉛複核錯体のマスペクトルでの分子量ピ  
ークの拡大図である。

【図5】本発明の実施例(図1及び図2のもの)による  
有機EL素子の電流-電圧曲線図である。

【図6】同有機EL素子の発光スペクトル図である。

【図7】比較例による有機EL素子の発光スペクトル図  
である。

【図8】本発明の更に他の実施例で得られたマグネシ  
ウム複核錯体のマスペクトル図である。

【図9】同マグネシウム複核錯体のマスペクトルでの  
分子量ピークの拡大図である。

【図10】本発明に基づく有機EL素子の一例の概略断面  
図である。

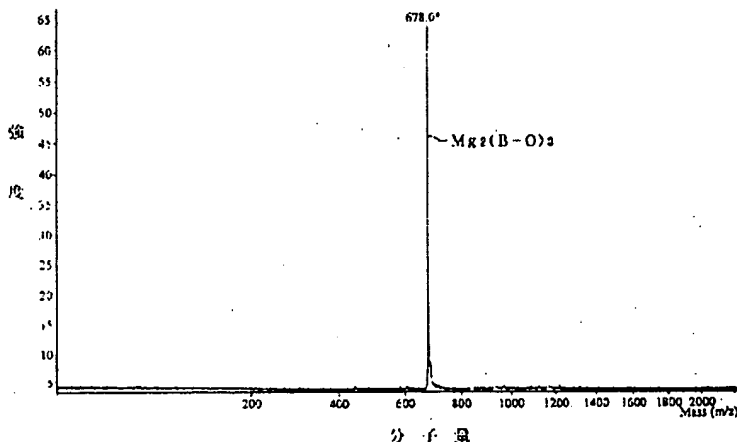
【図11】本発明に基づく有機EL素子の他の例の概略断  
面図である。

【図12】本発明に基づく有機EL素子の具体例の概略斜  
視図である。

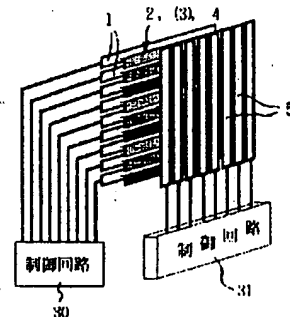
#### 【符号の説明】

- 1・・・陰極
- 2・・・電子輸送層
- 3・・・発光層
- 4・・・ホール輸送層
- 5・・・透明電極(陽極)
- 6・・・透明基板
- 7・・・直流電源
- 8、18・・・発光
- 10、20・・・有機EL素子

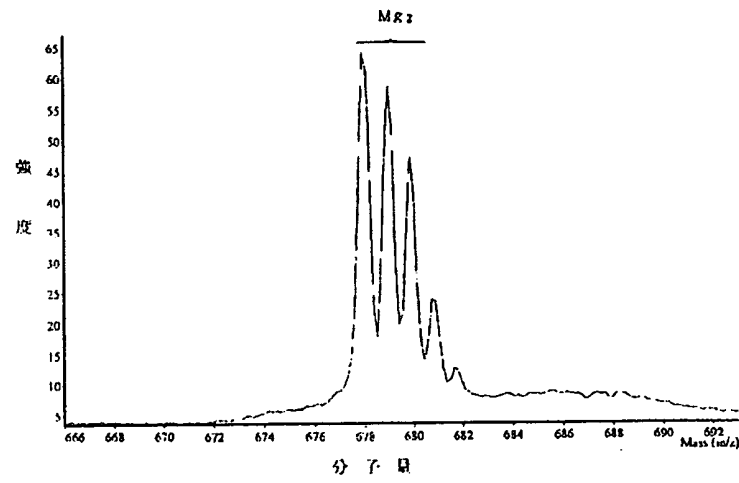
【図1】



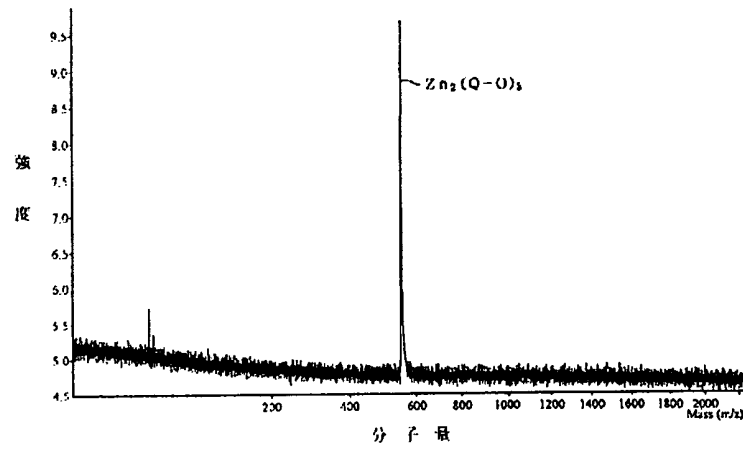
【図12】



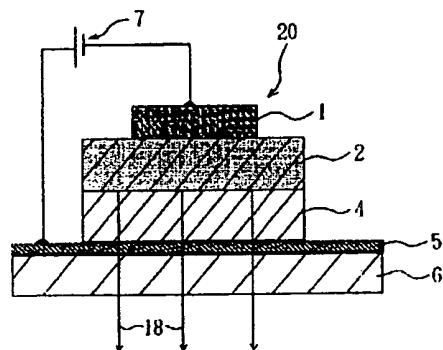
【図2】



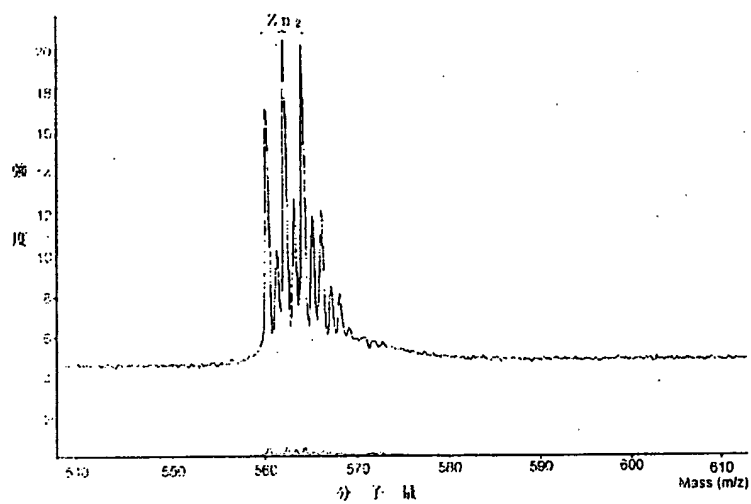
【図3】



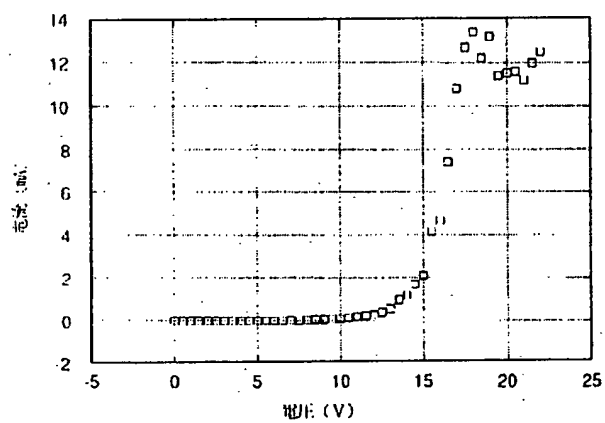
【図11】



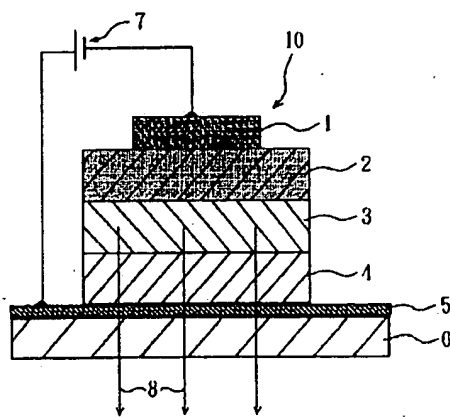
【図4】



【図5】



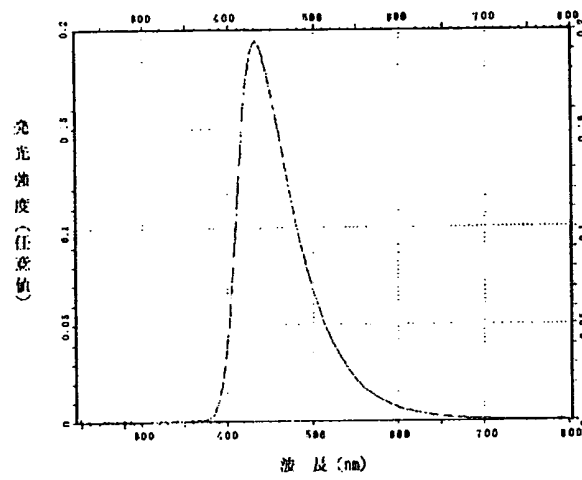
【図10】



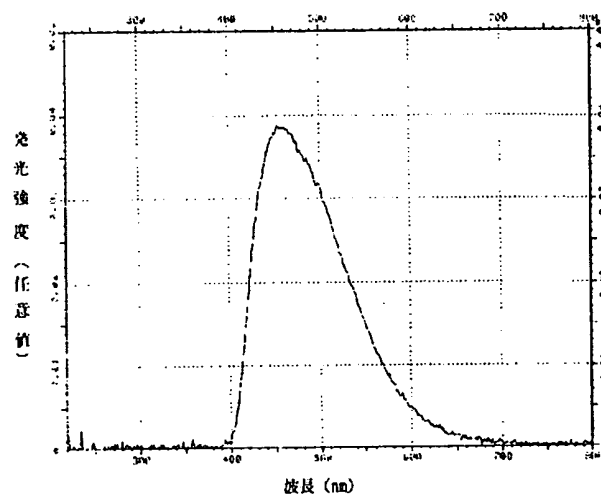
(12)

特開平9-227576

【図6】



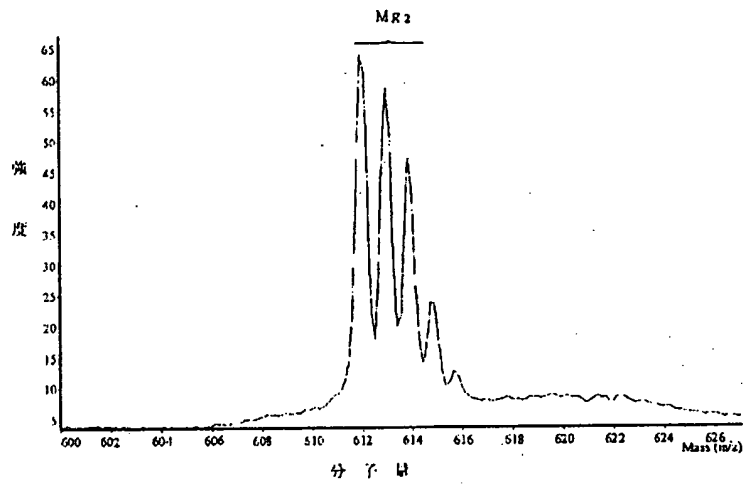
【図7】



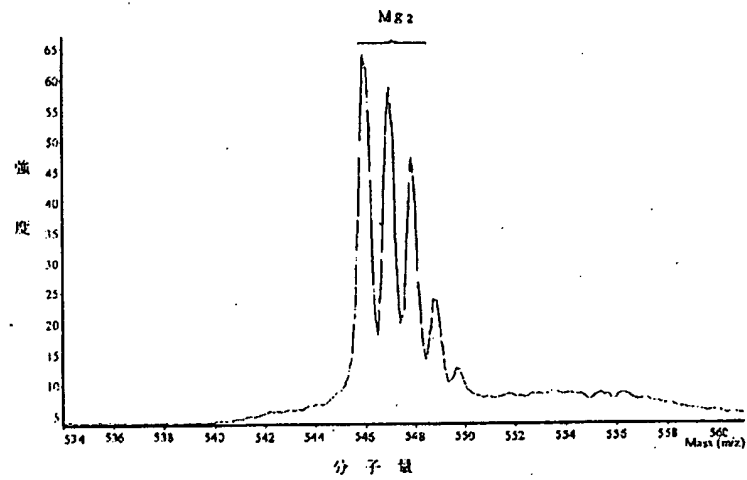
(13)

特開平9-227576

【図8】



【図9】



ページトページの続き

(5)Int.Cl.  
H05B 33/22

識別記号 片内整理番号

F I  
H05B 33/22

技術表示箇所

31/1/1971



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

